

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-025349

(43) Date of publication of application : 28.01.1997

(51) Int.Cl.

C08J 5/24
B32B 27/04
C09K 21/14
H05K 1/03

(21) Application number : 07-174975

(71) Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22) Date of filing : 11.07.1995

(72) Inventor : URABE HIROYUKI

NAGAI KEN

HASHIMOTO YOSHIRO

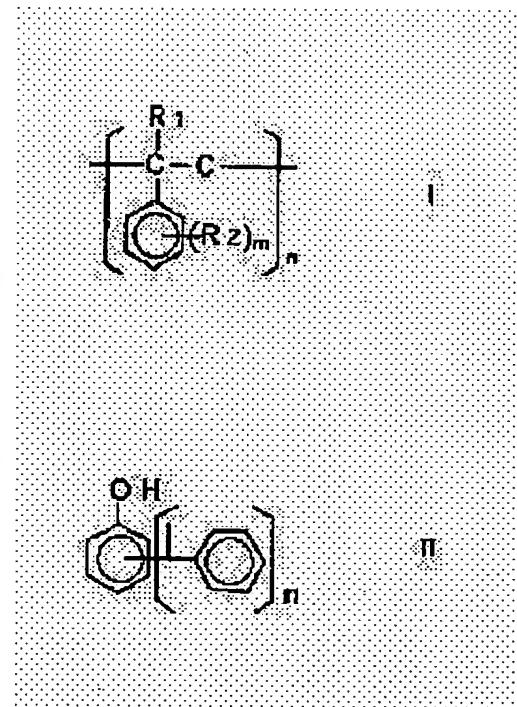
NAGAI JUNICHI

(54) PREPREG AND LAMINATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a prepreg which can give an electrical laminate excellent in dielectric characteristics and heat resistance by impregnating a substrate with a resin compsn. contg. a specific epoxy resin, a specific epoxy resin hardener, a specific styrene compd., and a specific solvent.

SOLUTION: This prepreg is obtd. by impregnating a substrate with a resin compsn. contg. as the essential components at least one epoxy resin contg. at least one brominated epoxy resin, a copolymer essentially formed from styrene and maleic anhydride as an epoxy resin hardener, a styrene compd. comprising a low (substd.) styrene polymer and/or a styrene-added phenol [e.g. a compd. of formula I (wherein R1 is H or a 1-5C satd. aliph. hydrocarbon group; R2 is a halogen or a 1-8C aliph. or arom. hydrocarbon group; m is 0-3; and n is 3-10) or formula II (wherein n is 1-3)], and a solvent for all the above-described ingredients and having a b.p. of 100°C or higher.



6 Ex. 4

WEST

[Help](#)[Logout](#)[Main Menu](#) | [Search Form](#) | [Result Set](#) | [Show S Numbers](#) | [Edit S Numbers](#) |[First Hit](#)[Previous Document](#)[Next Document](#)[Full](#) | [Title](#) | [Citation](#) | [Front](#) | [Review](#) | [Classification](#) | [Date](#) | [Reference](#) | [Claims](#) | [KMC](#) |

Document Number 26

Entry 26 of 86

File: DWPI

Jan 28, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-149843

DERWENT-WEEK: 199714

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

9-25349
1/28/97

TITLE: Prepreg - contains base sheet impregnated with epoxy! resin
compsn. contg. brominated epoxy! resin, styrene! and maleic anhydride
copolymer as curing agent, styrene cpd. and solvent

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC [MITN]

PRIORITY-DATA:

1995JP-0174975

July 11, 1995

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 09025349 A</u>	January 28, 1997	N/A	007	C08J005/24

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-NO
JP09025349A	July 11, 1995	1995JP-0174975	N/A

INT-CL (IPC): B32 B 27/04; C08 J 5/24; C09 K 21/14; H05 K 1/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP09025349A

BASIC-ABSTRACT:

The prepreg is prep'd. by impregnating a base sheet with an epoxy resin compsn. comprising as essential components, (I) epoxy resin consisting of at least 1 epoxy resin having more than 2 epoxy gpc. in mol., where at least 1 among them is brominated epoxy resin; (II) curing agent for epoxy resin, which is a copolymer prep'd. from styrene and maleic anhydride as essential component; (III) styrene-type cpd. consisting of low mol. wt. polymer of styrene or substd. styrene and/or styrene-addn.-type phenols; and (IV) solvent dissolving these components (I)-(III).

Also claimed is a laminated board prep'd. by laminating the prepreg and the moulding.

USE - The laminated board is used for electric insulating material.

ADVANTAGE - The laminated board has low dielectric constant, low dielectric loss tangent and high resistance against heat.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS:

PREPREG CONTAIN BASE SHEET IMPREGNATE POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN BROMINATED POLYEPOXIDE RESIN POLYSTYRENE MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER CURE AGENT STYRENE COMPOUND SOLVENT

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention is excellent in dielectric characteristics, such as a dielectric constant and a dielectric dissipation factor, and relates to the prepreg and the laminate for electrical insulation materials with which thermal resistance and flammability-proof consist of a good resin constituent. Its impregnating ability to a base material is good, a dielectric constant and its dielectric dissipation factor are low, and since the resin constituent used by this invention has thermal resistance, chemical resistance, and flammability-proof, it is suitable for the use to an electric laminate application. The laminate using this resin constituent has outstanding dielectric characteristics, and can attain the thinning of a layer insulation layer and lightweight-izing in a wide range multilayer board ingredient from minute-izing of the pattern accompanying the high density assembly of electronic parts and improvement in the speed of signal propagation velocity, and low loss-ization of a RF signal being attained.

[0002] Moreover, since thermal resistance was high, the substrate itself called the surface mount which is becoming the mainstream in recent years was able to maintain the reinforcement of an ingredient and it reduced expansion and the amount of contraction in the production process exposed to high temperature conditions, the production process of the laminate for electrical and electric equipment should be stabilized more.

[0003]

[Description of the Prior Art] Small-and-light-izing and advanced features of electronic equipment which are represented by the computer have been progressing with development of an information society. Also in the printed wired board field, while being in the same inclination and making a strong demand to the Kota stratification, thin-shape-izing, and a miniaturization, demands, such as an increment in a wiring consistency, improvement in the speed of processing speed, and low transmission loss of a RF, are imposed on a substrate ingredient and its manufacturing technology.

[0004] In a computer operation, since attenuation of that signal propagation velocity is in inverse proportion to the square root of the dielectric constant of an ingredient and a transmission signal is proportional to a dielectric dissipation factor, with the substrate ingredient handling the object for a high-speed operation, or a RF signal, it is necessary to hold down these values low as much as possible. Although it considers as the attempt which controls a dielectric constant low and various examination has been performed from the presentation of base resin, modification of a frame, and the field of a base material, still sufficient value is not acquired.

[0005] The laminate using the epoxy resin as a printed-circuit board of an electronic equipment application has been used widely until now. However, the present condition is that a low dielectric constant, the reduction in a dielectric dissipation factor, and its heat-resistant improvement are demanded strongly, and examination has been variously made from the field of a resin presentation, a base material, etc. with the densification of pattern wiring accompanying increase of the packaging density in electronic equipment in recent years, the shift to a surface mount method and improvement in

the speed of signal propagation velocity, and RF-izing of the signal to deal with.

[0006] The copolymerization object which used styrene and a maleic anhydride as the indispensable component in the radical copolymerization object is used in many fields from the solubility to the height and the various organic solvents of the description of itself, i.e., thermal stability, melt viscosity, and the melting point. The resin constituent for laminates (JP,2-127415,A) which consists of the flexible printed circuit board (JP,49-109476,A) by the coating constituent (JP,47-8087,A) which kneaded the epoxy resin and the above-mentioned copolymerization object, and was already ground as a well-known typical example, the flexible epoxy resin, the above-mentioned copolymerization object, etc., an epoxy resin, the above-mentioned copolymerization object, resin that has a polymerization nature partial saturation radical, a polymerization nature vinyl monomer, etc. is mentioned. JP,47-8087,A It is partially hardened and ground as a constituent for coatings, and is JP,49-109476,A. A reactant epoxy diluent and an acrylonitrile-butadiene copolymer are indispensable because of flexible grant, JP,2-127415,A is inapplicable to the dry-process process which does not contain any solvents other than a polymerization nature vinyl monomer and which is the so-called object for wet method processes, and uses the organic solvent usually used, and the application range is limited.

[0007] Polystyrene system resin has the outstanding property belonging to the category with lowest dielectric constant and dielectric dissipation factor also in thermoplastics. although the blend of the polystyrene system resin to an epoxy resin is well-known, when the usual high molecular-weight object is blended to an epoxy resin, polystyrene system resin is enough to reduce dielectric characteristics -- if amount combination is carried out, the increment in viscosity of a varnish will be remarkable and the coating nature to a base material will worsen. Moreover, there is a problem that adhesive strength with the metallic foil to which fire-resistant maintenance becomes difficult is insufficient etc., and there is no example put in practical use by the laminate application for electric insulation.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although many of old epoxy resin laminated sheets are manufactured by carrying out laminating hot forming of the sinking-in base material to which semi-hardening of the epoxy resin was carried out mainly with the amine system, the phenol system, or the acid-anhydride system curing agent, the present condition is that sufficient characteristic value is not acquired to the demand of the strong reduction in dielectric characteristics in recent years, and severizing of a production process like a surface mount. Moreover, although the laminate using polyimide resin, polyphenylene ether resin, polytetrafluoroethylene resin, etc. is shown from fields, such as dielectric characteristics and thermal resistance, it has the problem that that a price is expensive, a moldability, and workability are comparatively difficult, and is in the condition which cannot be widely developed on a noncommercial way. From these, it is comparatively cheap, and furthermore it seems that it can apply to the densification and the surface mount of electronic parts, it excels in dielectric characteristics and a heat-resistant high laminate is desired.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. uses the copolymerization object which consists of specific styrene and a specific maleic anhydride as an indispensable curing agent of a specific epoxy resin, as a result of examining many things. Add a specific styrene system compound and the impregnating ability and coating nature to a base material have a good epoxy resin constituent using a specific solvent. It was applicable to the electric laminate application enough, and a dielectric constant and a dielectric dissipation factor are low, and it is high thermal resistance, and the laminate using this resin constituent finds out obtaining the laminate in which fire-resistant grant is possible, and came to complete this invention.

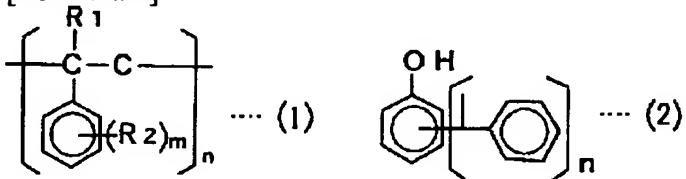
[0010] Namely, this inventions are one sort which has two or more epoxy groups in 1 molecule, or two sorts or more of epoxy resins. among those, epoxy resin (I) with which at least one sort is bromine-ized The epoxy resin curing agent which is the copolymer which becomes considering styrene and a maleic anhydride as an indispensable component (II), The styrene system compound (III) which consists of a low-grade polymer of styrene or permutation styrene, and/or styrene addition mold phenols, And the boiling point This resin 100 degrees C or more (I) This curing agent (II) and this styrene system

compound (III) It is the laminate which used this prepreg for the prepreg list which comes to sink into a base material in the epoxy resin constituent which becomes considering a solvent (IV) as an indispensable component.

[0011] It sets in the desirable mode of this invention, and is this resin (I). Average weight per epoxy equivalent 25% of the weight or more 500 or less and average hydroxyl-group concentration It is below 1×10^{-3} mol/g, [inner average bromine content] The percentage of styrene and a maleic anhydride 9:1-5:5, [this curing agent (II)] Acid number 100 - 600 mg KOH/g, number average molecular weight It is the copolymer which has at least one acid-anhydride radical in 1,000-3,000, and 1 molecule, This styrene system compound (III) Bottom type (1) And/or, bottom type (2) It is the shown structure.

[0012]

[Formula 2]



(For R1, in a formula (1), hydrogen or the saturated-aliphatic-hydrocarbon radical of carbon numbers 1-5, and R2 are [the integer of 0-3 and n of the aliphatic series of a halogen or carbon numbers 1-8 or an aromatic hydrocarbon radical-and m] the integers of 3-10.) Formula (2) Setting, n is the integer of 1-3.

[0013] Moreover, it sets to this invention and is this resin (I). The acid-anhydride radical weight of A and this curing agent (II) for the total amount of epoxy groups B, This styrene system compound (III) When the amount of an inner phenolic hydroxyl group is set to C, it is $A:(B+C) = 1: (0.3-1.5)$, This styrene system compound (III) Loadings are the prepreg characterized by being 5 - 30 weight section to the AUW of this resin (I) and this curing agent (II), and are the laminate for a low dielectric constant, a low dielectric dissipation factor, and high thermal-resistance electrical insulation materials which comes to use such prepgs.

[0014] Epoxy resin of this invention (I) It is one sort which has two or more epoxy groups in 1 molecule given in a claim, or two sorts or more of epoxy resins, and the average bromine content in [all] an epoxy resin is 25 % of the weight or more and average weight per epoxy equivalent. It is 500 or less and average hydroxyl-group concentration It is below 1×10^{-3} mol/g. If it corresponds to this epoxy resin, it is possible one sort or to use not the thing limited especially but a bromine-ized epoxy resin independent, other bromine-ized epoxy resins, or two or more sorts of non-bromine-ized epoxy resins, mixing suitably.

[0015] As a typical example of a bromine-ized epoxy resin, a bromine-ized bisphenol A system epoxy resin, a bromine-ized phenol novolak system epoxy resin, a polyfunctional epoxy resin, the reactant of tetra-bromine bisphenol A, etc. are mentioned. As a non-bromine-ized epoxy resin, the bisphenol A system, a bisphenol F system, a biphenyl system, a novolak system, a polyfunctional phenol system, a naphthalene system, a glycidyl amine system, a glycidyl ester system, alicyclic, an alcoholic system, etc. are mentioned.

[0016] Average weight per epoxy equivalent When 500 or more epoxy resins are used, since it becomes poor [the impregnating ability to a fiber base material], the appearance of prepreg falls remarkably. Moreover, if the average bromine content in [all] an epoxy resin becomes 25 or less % of the weight, fire-resistant maintenance with the whole resin constituent will become difficult.

[0017] There are some epoxy resins which have the hydroxyl group of the 2nd class in a molecule. Since the dielectric constant and dielectric dissipation factor of a resin constituent will become larger than a desired value if there are many roughly polarized functional groups like a hydroxyl group, the average hydroxyl-group concentration in [all] an epoxy resin It is necessary to be below 1×10^{-3} mol/g.

[0018] the copolymerization resin with which the epoxy resin curing agent (II) of this invention is obtained considering styrene and a maleic anhydride as an indispensable component -- it is -- mole ratio of styrene and a maleic anhydride 9:1-5:5, and the acid number 100 - 600 mg KOH/g and number

average molecular weight 1,000-3,000 it is -- mole ratio [as opposed to / use as the main curing agents the copolymer which has at least one acid-anhydride radical in 1 molecule, and / an epoxy group] of an acid-anhydride radical 0.3-1.5 It is the range.

[0019] as the concrete example of representation -- Elf Atochem make SMA1000A (melting point 160 degrees C, glass transition temperature 54 degrees C, acid-number 480 mg KOH/g) and SMA2000A (melting point 150 degrees C, glass transition temperature 124 degrees C, acid-number 335 mg KOH/g) -- and -- SMA3000A (melting point 123 degrees C, glass transition temperature 125 degrees C, acid-number 285 mg KOH/g) etc. is mentioned.

[0020] The mole ratio of an acid-anhydride radical to an epoxy group is 0.3. In the following, dielectric characteristics have little improvement and the invention effectiveness disappears to them. A mole ratio If 1.5 is exceeded, since an unreacted radical remains in a resin constituent, problems, such as poor impregnating ability to a fiber base material and a damp-proof fall, will be presented. Moreover, number average molecular weight Since the crosslinking density of hardening resin falls less than by 1,000, the heat-resistant improvement effectiveness is not acquired, but it is 3,000. If it exceeds, the viscosity of a varnish will rise and the impregnating ability to a base material will fall.

[0021] Moreover, in the range which does not spoil an expected property for the curing agents (an acid anhydride, a phenolic compound, amine compound, etc.) of a well-known epoxy resin if needed, it is also possible to use it in accordance with the above-mentioned copolymerization object.

[0022] In this invention, in order to adjust the cure rate of this resin constituent suitably, it does not bar adding a hardening accelerator. These will not be limited especially if generally used as a hardening accelerator of an epoxy resin. As a typical example, imidazole derivatives, its derivative, the 3rd amines, etc. are mentioned.

[0023] Styrene system compound of this invention (III) They are the low-grade polymer of styrene or permutation styrene, and/or styrene addition mold phenols. As a low-grade polymer of styrene or permutation styrene, it is the above-mentioned formula (1). It is the thing of the structure shown. As the concrete example of representation, it is weight-average-molecular-weight abbreviation. 300-1,000 The oligomer of styrene, the oligomer of alpha methyl styrene, the oligomer of bromination styrene, these copolymerization oligomer, etc. are mentioned.

[0024] Or less in two, a degree of polymerization n has the low boiling point of this styrene system compound, vaporizes during coating desiccation, and control of the loadings to the inside of a hardened material becomes difficult. Moreover, since molecular weight will become large and the viscosity of a varnish will become high if 10 is exceeded, coating nature worsens. In this invention, it does not bar that little content is carried out in the range in which the styrene compound of the degree of polymerization besides these generic claims does not spoil the effectiveness of this invention in this styrene system compound.

[0025] Also when the loadings of a styrene system compound are increased, since fire-resistant maintenance is easy, that by which halogenation was carried out is desirable. As styrene addition mold phenols, it is the above-mentioned formula (2). It is shown. In order that a phenolic hydroxyl group may react with an epoxy group, it is desirable from the point of the vaporization prevention at the time of coating desiccation, or the improvement in compatibility of a hardened material. These styrene system compound can mix and use one sort or two sorts or more. Below 5 weight sections of loadings are [reduction of a dielectric constant and a dielectric dissipation factor] inadequate, and it falls [an adhesive property, flammability-proof, and thermal resistance] above 30 weight sections and is not desirable.

[0026] In this invention, inorganic [to this resin constituent] and addition of an organic substance bulking agent are also possible in the range which does not spoil an expected property. These are common knowledge, and if generally used, they will not be limited especially. As the typical example, organic substance powder, such as inorganic substances, such as a natural silica, fused silica, a titanium white, talc, clay, an aluminum hydroxide, a mica, a magnesia, a glass staple fiber, hollow glass powder, and glass impalpable powder, silicone powder, tetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, and polyphenylene ether, is mentioned.

[0027] the solvent (IV) of this invention -- the boiling point 100 degrees C or more -- desirable -- 120 degrees C or more -- it is -- this resin (I), this curing agent (II), and this styrene system compound (III) It is the organic compound (good solvent) which dissolves easily. As a typical example, methyl isobutyl ketone, toluene, a xylene, dimethylformamide, etc. are mentioned, and it is possible respectively independent or for two or more sorts to use it, mixing. Moreover, the boiling point You may use together within limits which do not spoil the appearance of the prepreg obtained if needed in the solvent of other less than 100-degree C classes.

[0028] In this invention, it is also possible to add a color, a pigment, etc. to this resin constituent in the range which does not spoil an expected property. Moreover, in the range which does not spoil an expected property, addition of UV absorbent to this resin constituent, a fluorescent brightener, a photopolymerization initiator, an antioxidant, etc. is also possible. These are common knowledge, and if generally used, they will not be limited especially. As the typical example, antioxidants, such as photopolymerization initiators, such as fluorescent brighteners, such as ultraviolet ray absorbents, such as a benzotriazol system, and a stilbene derivative, and a thioxan ton system, and a hindered phenol system, are mentioned.

[0029] This above-mentioned resin (I) This curing agent (II) this styrene system compound (III) And the resin constituent which uses this solvent (IV) as an indispensable component is sunk in and dried at a base material, and proper It turns B-stage and the prepreg of this invention is manufactured. What is used for various well-known electric laminates can be used for this base material of this invention. As a typical example of the quality of the material, organic substance fiber, such as inorganic substance fiber, such as E, D, S, and Q glass, polyimide, polyarylate, and tetrafluoroethylene, those mixture, etc. are mentioned. Although, as for the base material using these, textile fabrics, a nonwoven fabric, roving, a chopped strand mat, a surfacing mat, etc. are mentioned by the configuration, an above-mentioned class and an above-mentioned configuration are suitably chosen by the application and engine performance of a moldings which are made into the purpose, and the mixed use from independent or two or more kinds of classes, and a configuration is possible for them by the need. Although there is especially no limit in thickness, it is usually 0.03-0.5mm. The thing which carried out surface treatment by the processing agent which can use and is represented by the silane system coupling agent, and the thing which performed filamentation processing mechanically are more suitable from fields, such as improvement in impregnating ability.

[0030] the resin content in the prepreg after desiccation is the range which is 20 - 90 % of the weight, and the amount of sinking in of the resin to this base material should boil the approach of drying to a basis for 0.5 - 30 minutes, and carrying out semi-hardening (B-stage-izing) to it in [sinking in and after carrying out coating] the dryer of 100 - 200 **, etc. -- the Li profit ****. It comes to carry out laminate molding of the laminate of this invention using the prepreg of above-mentioned this invention. It manufactures by specifically carrying out laminate molding of the prepreg of this invention suitably with the configuration which has arranged metallic foils, such as copper and aluminum, to the one side or both sides by two or more sheet pile and request.

[0031] If the metallic foil is used for the electric laminate application, there will be especially no limitation. Moreover, laminate molding can apply the usual laminating approach of the laminate for electrical and electric equipment, and a multilayer board, for example, a multi-platen press, the multistage vacuum press, continuous molding, autoclave shaping, etc. are used for it, and it is temperature. 100-200 **, pressure They are 2 - 100 kg/cm² and the range of 0.03 - 3 hours. Moreover, the multilayer printed wiring board which has the insulating layer of a low dielectric constant and a low dielectric dissipation factor can be manufactured by being usual or carrying out laminating hot forming combining the printed wired board for inner layers which consists of a laminate by this invention.

[0032]

[Example]

Copolymerization resin 30 obtained considering example 1 styrene and a maleic anhydride as an indispensable component (SMA1000A) Mixed stirring was carried out by the speed mixer until a small quantity [every] injection and the whole quantity carried out the homogeneity dissolution of the weight

section at dimethylformamide (boiling point 153 degrees C) at the solvent. Subsequently, 70 weight sections of an alkylphenol novolak epoxy resin and the epoxy resin (weight per epoxy equivalent about [395, 27 % of the weight / of bromine content /, and hydroxyl-group concentration] LDX4127, 3.5×10^{-4} mol/g, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) which is the reactant of tetrabromobisphenol A, and 5 weight sections of styrene oligomer (the pico lastic A75 and weight average molecular weight 917, product made from U.S. HAKIRESU) were added, and mixed stirring was continued, when it mixed to homogeneity, it took out from the speed mixer, and the varnish was obtained.

[0033] this varnish is diluted with a methyl ethyl ketone, and sinking-in coating is carried out to glass fabrics (E glass, thickness 0.1 mm) -- 150 degree C -- for [5 minutes -] 10 minutes -- drying -- the tuck of 45 % of the weight of resin content -- free prepreg was obtained. next, this prepreg -- seven sheets -- in piles -- up and down -- 18-micrometer electrolytic copper foil -- in piles -- pressure 50kg/cm² and temperature 130 degrees C -- 30 minutes -- heating -- further -- The press was performed at 180 degrees C for 1 hour, and the laminate was obtained. The result of having measured the physical properties of the manufactured double-sided copper clad laminate was shown in Table 1.

[0034] as example 2 solvent -- a xylene -- using -- copolymerization resin (SMA3000A) -- 43 the weight section -- Tetrabromobisphenol A diglycidyl ether (Epiclon 152 weight per epoxy equivalent 360 and 45 % of the weight of bromine content) 47 weight sections made from Dainippon Ink Chemistry, and a cresol novolak epoxy resin (ESCN220F --) Weight per epoxy equivalent 212, 7 weight sections by Sumitomo Chemical Co., Ltd. (average weight per epoxy equivalent of two kinds of epoxy resins 341 and 39 % of the weight of bromine content), Average hydroxyl-group concentration abbreviation 1.3×10^{-4} mol/g, the phenol novolak resin (2093 hydroxyl equivalent FENO light TD 104, product made from Dainippon Ink Chemistry) 3 weight section, The styrene-ized phenol (S-4, weight average molecular weight 308, Honshu Chemical Industry Co., Ltd. make) 10 weight section, 2-ethyl-4-methylimidazole 0.02 weight sections addition was carried out and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0035] as example 3 solvent -- dimethylformamide -- using -- copolymerization resin (SMA2000A) -- 36 the weight section -- Bromine-ized phenol novolak epoxy resin (BREN-S, weight per epoxy equivalent 285 and 35 % of the weight of bromine content) Hydroxyl-group concentration Below 0.1×10^{-4} mol/g, 64 weight sections by Nippon Kayaku Co., Ltd., The styrene oligomer (pico lastic A5, weight average molecular weight 317, product made from U.S. HAKIRESU) 20 weight section, 2-ethyl-4-methylimidazole 0.05 weight sections were added and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0036] A xylene (boiling point 138-145 **) is used as example 4 solvent. The copolymerization resin (SMA3000A) 41 weight section, the tetrabromobisphenol A diglycidyl ether (Epiclon 152) 51 weight section, Bisphenol A diglycidyl ether (Epicote 828 weight per epoxy equivalent 189, product made from oil-ized Shell Epoxy) 8 weight section (average weight per epoxy equivalent of two kinds of epoxy resins 337 and 39 % of the weight of bromine content) average hydroxyl-group concentration abbreviation 1.6×10^{-4} mol/g and the styrene-ized phenol (S-4) 20 weight section -- 2-ethyl-4-methylimidazole 0.03 weight section addition was carried out, and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0037] as example 5 solvent -- dimethylformamide -- using -- copolymerization resin (SMA2000A) -- 40 the weight section -- Tetrabromobisphenol A diglycidyl ether (Epiclon 152) 35 weight sections, Bromine-ized bisphenol A system epoxy resin (Epicote 5048, weight per epoxy equivalent 675, and 25 % of the weight of bromine content) 25 weight sections made from oil-ized Shell Epoxy (average weight per epoxy equivalent of two kinds of epoxy resins 491 and 37 % of the weight of bromine content) Average hydroxyl-group concentration abbreviation 8.2×10^{-4} mol/g and styrene oligomer (pico lastic A5) 30 weight sections, dimethyl benzylamine 0.05 The weight section was added and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example

100
ppm
total
epoxy
resins

1, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0038] Dimethylformamide is used as example of comparison 1 solvent, and it is copolymerization resin (SMA2000A). 37 weight sections, Tetrabromobisphenol A diglycidyl ether (Epiclon 152) 25 weight sections, Bromine-ized bisphenol A system epoxy resin (Epicoat 5049, weight per epoxy equivalent 745, and 26 % of the weight of bromine content) Hydroxyl-group concentration abbreviation 18x10-4 mol/g, 38 weight sections made from oil-ized Shell Epoxy (average weight per epoxy equivalent of two kinds of epoxy resins 592 and 34 % of the weight of bromine content) Average hydroxyl-group concentration abbreviation 1.15x10-3 mol/g and styrene oligomer (pico lastic A5) 30 weight sections, dimethyl benzylamine The 0.05 weight sections were added and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 5, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0039] Example of comparison 2 styrene oligomer (pico lastic A5) The varnish was obtained like the example 5 except not using. This varnish was used, and also the copper-clad laminate was obtained like the example 5, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

Example of comparison 3 styrene-ized phenol (S-4) The varnish was obtained like the example 4 except having made loadings into 40 weight sections. Except using this varnish, the copper-clad laminate was manufactured like the example 4, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0040] As example of comparison 4 solvent, the varnish was obtained like the example 2 except having used the acetone (57 degrees C of boiling points) instead of the xylene. Except using this varnish, the copper-clad laminate was manufactured like the example 2, and the result of having measured physical properties was shown in Table 1.

[0041]

[Table 1]

Parameter	Dielectric constant	Dielectric dissipation factor	Glass transition	Flammability-proof	Prepreg										
(1MHz) (1MHz) temperature (degree C) (UL-94)	4.0 0.003	210	V0	O ** 2	Example 1										
4.0 0.004	190	V0	O ** 3	3.9 0.003	180	V0	O ** 4	3.8 0.003	180	V0	O ** 5	4.1 0.005	175	V0	O Example 1 of a comparison
4.60.009	170	V1	** ** 2	4.5 0.010	220	V0	O ** 3	3.8 0.003	155	HB	O ** 4	4.00.004	190	V0	x Notes 1: Measure a dielectric constant and a dielectric dissipation factor in an ordinary state.
2: Glass transition temperature is based on the DMA method.															

3: The prepreg appearance carried out visual observation and was judged by the following criteria.

O : the shape of surface type has smoothing and no residual air bubbles.

: It is a ** a little [concavo-convex] to a front face. It is a **** a little [residual air-bubbles].

x: surface irregularity -- many. residual air bubbles -- many.

[0042]

[Effect of the Invention] The resin constituent by this invention has sinking in to a fiber base material, and good coating nature, and it turns out that the laminate for electrical and electric equipment using this prepreg shows the engine performance which was excellent to dielectric characteristics, thermal resistance, and flammability-proof.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

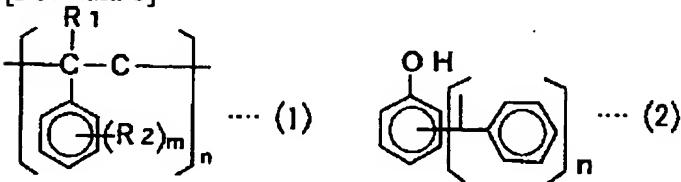
[Claim 1] They are one sort which has two or more epoxy groups in 1 molecule, or two sorts or more of epoxy resins. among those, epoxy resin (I) with which at least one sort is bromine-ized The epoxy resin curing agent which is the copolymer which becomes considering styrene and a maleic anhydride as an indispensable component (II), The styrene system compound (III) which consists of a low-grade polymer of styrene or permutation styrene, and/or styrene addition mold phenols, And the boiling point This resin 100 degrees C or more (I) This curing agent (II) and this styrene system compound (III) Prepreg which comes to sink into a base material in the epoxy resin constituent which becomes considering a solvent (IV) as an indispensable component.

[Claim 2] This resin (I) Average weight per epoxy equivalent 25% of the weight or more 500 or less and average hydroxyl-group concentration Prepreg according to claim 1 characterized by being below 1×10^{-3} mol/g. [inner average bromine content]

[Claim 3] The percentage of styrene and a maleic anhydride 9:1-5:5, the acid number 100 - 600 mg KOH/g, number average molecular weight Prepreg according to claim 1 characterized by being the copolymer which has at least one acid-anhydride radical in 1,000-3,000, and 1 molecule. [this curing agent (II)]

[Claim 4] This styrene system compound (III) Bottom type (1) And/or, bottom type (2) Prepreg according to claim 1 characterized by being the shown structure.

[Formula 1]



(For R1, in a formula (1), hydrogen or the saturated-aliphatic-hydrocarbon radical of carbon numbers 1-5, and R2 are [the integer of 0-3 and n of the aliphatic series of a halogen or carbon numbers 1-8 or an aromatic hydrocarbon radical and m] the integers of 3-10.) Formula (2) Setting, n is the integer of 1-3.

[Claim 5] This resin (I) They are B and this styrene system compound (III) about the acid-anhydride radical weight of A and this curing agent (II) in the total amount of epoxy groups. Prepreg according to claim 1 characterized by being $A:(B+C)=1:(0.3-1.5)$ when the amount of an inner phenolic hydroxyl group is set to C.

[Claim 6] This styrene system compound (III) Prepreg according to claim 1 to which loadings are characterized by being 5 - 30 weight section to the AUW of this resin (I) and this curing agent (II).

[Claim 7] The laminate for the low dielectric constant which comes to carry out laminate molding of the prepreg according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6, a low dielectric dissipation factor, and high thermal-resistance electrical insulation materials.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-25349

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. 識別記号 廣内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 0 8 J 5/24 C F C C 0 8 J 5/24 C F C
 B 3 2 B 27/04 B 3 2 B 27/04 Z
 C 0 9 K 21/14 C 0 9 K 21/14
 H 0 5 K 1/03 6 1 0 7511-4E H 0 5 K 1/03 6 1 0 L

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-174975	(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)7月11日	(72)発明者	浦部 博之 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内
		(72)発明者	永井 憲 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内
		(72)発明者	橋本 善郎 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(54) 【発明の名称】 プリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【目的】特定のスチレンと無水マレイン酸の共重合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用い、特定のスチレン系化合物を必須成分として、誘電特性及び耐熱性の優れた電気用積層板材料を得る。

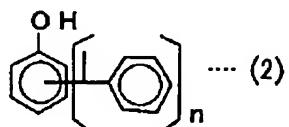
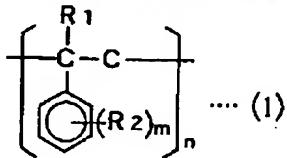
【構成】 限定されたエポキシ樹脂、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られるエポキシ樹脂硬化剤、限定された低分子量スチレン系化合物、沸点が 100°C 以上で、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、スチレン系化合物を共に溶解する溶剤を必須成分として含有する樹脂組成物を、繊維質基材に含浸及び塗工してなる電気用積層板材料。

【効果】 外観の良好な含浸基材を得ることが可能で、優れた誘電特性及び耐熱性を示す電気用積層板が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂であり、そのうち少なくとも1種はプロム化されたものであるエポキシ樹脂(I)、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分としてなる共重合体であるエポキシ樹脂硬化剤(II)、スチレンまたは置換スチレンの低重合体および/またはスチレン付加型フェノール類からなるスチレン系化合物(III)、および沸点が100°C以上の該樹脂(I)、該硬化剤(II)及び該スチレン系化合物(III)の溶剤(IV)を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を基材に含浸してなるプリプレグ。

【請求項2】 該樹脂(I) 中の平均プロム含有率が25重*



(式(1)において、R₁は水素または炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基、R₂はハロゲンあるいは炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基、mは0～3の整数、nは3～10の整数である。式(2)において、nは1～3の整数である。)

【請求項5】 該樹脂(I)の全エポキシ基量をA、該硬化剤(II)の酸無水物基量をB、該スチレン系化合物(II-I)中のフェノール性水酸基の量をCとした時に、A:(B+C)=1:(0.3~1.5)であることを特徴とする請求項1記載のアリブレグ。

【請求項6】 該スチレン系化合物(III)の配合量が、該樹脂(I)と該硬化剤(II)との総重量に対して5～30重量部であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5または6記載のプリプレグを積層成形してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性電気絶縁材料用の積層板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、誘電率及び誘電正接といった誘電特性に優れ、耐熱性及び耐燃焼性が良好な樹脂組成物からなるプリアレグ及び電気絶縁材料用積層板に関するものである。本発明で用いる樹脂組成物は、基材への含浸性が良好で、誘電率及び誘電正接が低く、かつ耐熱性、耐薬品性及び耐燃焼性を有することから、電気積層板用途への使用に好適である。該樹脂組成物を用いた積層板は、優れた誘電特性を有しており、電子部品の高密度実装にともなうパターンの細密化ならびに信号伝播速度の高速化、高周波信号の低損失化が可能となることから、広範囲な多層板材料における層間絶縁層の薄肉化ならびに軽量化を達成することができる。

* 量%以上、平均エボキシ当量が500以下、平均水酸基濃度が 1×10^{-3} mol/g以下であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 該硬化剤(II)が、ステレンと無水マレイン酸の構成比が9:1～5:5、酸価100～600mg KOH/g、数平均分子量1,000～3,000、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体であることを特徴とする請求項1記載のアリプレグ。

【請求項4】 該スチレン系化合物(II)が、下式(1)および/または下式(2)に示す構造であることを特徴とする請求項1記載のプリブレグ。

【化1】

20※【0002】また、耐熱性が高いことから、近年主流になりつつある表面実装といった、基板自体が高温度条件にさらされる製造工程において、材料の強度を維持し、膨張及び収縮量を低減することができるため、電気用積層板の製造工程をより安定したものとすることができる。

【0003】

【従来の技術】情報化社会の発展にともない、コンピューターに代表される電子機器の軽薄短小化及び高機能化が進展してきている。プリント配線板分野においても、

30 同様の傾向にあり、高多層化ならびに薄型化及び小型化に対して強い要求がなされるとともに、配線密度の増加、処理速度の高速化及び高周波の低伝送損失といった要求が、基板材料及びその製造技術に課されている。

【0004】コンピューター演算において、信号伝播速度は、材料の誘電率の平方根に反比例することならびに伝送信号の減衰は、誘電正接に比例することなどから、高速演算用または高周波信号を扱う基板材料では、これらの値を極力低く抑えることが必要となる。誘電率を低く抑制する試みとして、ベース樹脂の組成及び骨格の変更ならびに基材の面から種々の検討が行われてきているが、未だ十分な値が得られていない。

【0005】電子機器用途のプリント配線基板として、これまでエポキシ樹脂を用いた積層板が広く使用されてきている。しかし、近年の電子機器における実装密度の増大にともなうバターン配線の高密度化、表面実装方式への移行及び信号伝播速度の高速化と取り扱う信号の高周波化にともない、低誘電率及び低誘電正接化ならびにその耐熱性の向上が強く要望され、樹脂組成、基材などの面から種々検討がなされてきているのが現状である。

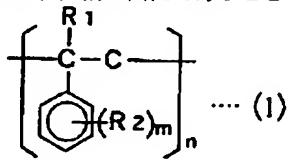
50 【0006】ラジカル共重合物の中で、スチレンと無水

マレイン酸を必須成分とした共重合物は、それ自身の特徴、すなわち熱安定性、溶融粘度及び融点の高さならびに種々の有機溶媒への溶解性から、多くの分野で使用されている。既に公知である代表的例としては、エポキシ樹脂と上記共重合物とを混練、粉碎した塗料組成物（特開昭47-8087）、可撓性エポキシ樹脂、上記共重合物等による可撓性印刷配線板（特開昭49-109476）、エポキシ樹脂、上記共重合物、重合性不飽和基を有する樹脂及び重合性ビニルモノマーなどからなる積層板用樹脂組成物（特開平2-127415）などが挙げられる。特開昭47-8087は、塗料用組成物として部分的に硬化、粉碎されたものであり、特開昭49-109476は、可撓性付与のために反応性エポキシ希釈剤とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体が必須であり、特開平2-127415は、重合性ビニルモノマー以外の溶剤を含有しない、いわゆる湿式法プロセス用であり、通常使用されている有機溶剤を使用する乾式法プロセスには適用できず、応用範囲の限定されたものである。

【0007】ポリスチレン系樹脂は、熱可塑性樹脂の中でも誘電率、誘電正接とも最も低い部類に属す優れた特性を持つ。エポキシ樹脂へのポリスチレン系樹脂のブレンドは公知であるが、通常の高分子量をエポキシ樹脂にブレンドした場合、ポリスチレン系樹脂で誘電特性を低下させるに十分な量配合するとなると、ワニスの粘度増加が著しくて基材への塗工性が悪くなる。また、難燃性の保持が困難になる、金属箔との接着力が不足する等の問題が有り、電気絶縁用積層板用途に実用化された例は無い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これまでのエポキシ樹脂積層板の多くは、主としてエポキシ樹脂をアミン系、フェノール系もしくは、酸無水物系硬化剤により半硬化させた含浸基材を積層加熱成形することにより製造されているが、近年の強い低誘電特性化の要求ならびに表面実装のような製造工程の過酷化に対して、十分な特性値が得られていないのが現状である。また、誘電特性、耐熱性などの面から、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂などを用いた積層板が提示されているが、価格が高価であること*



（式(1)において、R₁は水素または炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基、R₂はハロゲンあるいは炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基、mは0～3の整数、nは3～10の整数である。式(2)において、nは1～3の整数である。）

*ならびに成形性及び加工性が比較的難しいといった問題を抱えており、民生用途に広く展開できない状態である。これらから、比較的廉価であり、電子部品の高密度化及び表面実装に適用可能であるような、更に誘電特性に優れ、耐熱性の高い積層板が望まれている。

【0009】

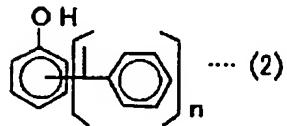
【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、特定のスチレンと無水マレイン酸からなる共重合物を特定のエポキシ樹脂の必須の硬化剤として用い、特定のスチレン系化合物を添加し、かつ、特定の溶剤を用いたエポキシ樹脂組成物が、基材への含浸性ならびに塗工性が良好で、電気積層板用途に十分適用可能であり、また、該樹脂組成物を用いた積層板は、誘電率及び誘電正接が低く、かつ高耐熱性であり、難燃性付与が可能な積層板を得ることを見い出し本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂であり、そのうち少なくとも1種はプロム化されたものであるエポキシ樹脂(I)、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分としてなる共重合体であるエポキシ樹脂硬化剤(II)、スチレンまたは置換スチレンの低重合体および/またはスチレン付加型フェノール類からなるスチレン系化合物(III)、および沸点が100℃以上の該樹脂(I)、該硬化剤(II)及び該スチレン系化合物(III)の溶剤(IV)を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を基材に含浸してなるプリプレグ並びに該プリプレグを使用した積層板である。

【0011】本発明の好ましい態様においては、該樹脂(I)中の平均プロム含有率が25重量%以上、平均エポキシ当量が500以下、平均水酸基濃度が 1×10^{-3} mol/g以下であること、該硬化剤(II)が、スチレンと無水マレイン酸の構成比が9:1～5:5、酸価100～600 mg KOH/g、数平均分子量1,000～3,000、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体であること、該スチレン系化合物(III)が、下式(1)および/または下式(2)に示す構造であることである。

【0012】

【化2】



※【0013】また、本発明においては、該樹脂(I)の全エポキシ基量をA、該硬化剤(II)の酸無水物基量をB、該スチレン系化合物(III)中のフェノール性水酸基の量をCとした時に、A:(B+C)=1:(0.3～1.5)であること、該スチレン系化合物(III)の配合量が、該樹脂(I)と該硬

化剤(11)との総重量に対して5～30重量部であることを特徴とするプリアレグであり、これらのプリアレグを使用してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性電気絶縁材料用の積層板である。

【0014】本発明のエポキシ樹脂(I)は、請求項記載の1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂であり、全エポキシ樹脂中の平均プロム含有率が25重量%以上、平均エポキシ当量500以下で、平均水酸基濃度が 1×10^{-3} mol/g以下である。本エポキシ樹脂に該当すれば、特に限定されるものではなく、プロム化工エポキシ樹脂単独もしくは、他のプロム化工エポキシ樹脂、または、非プロム化工エポキシ樹脂などを1種もしくは2種以上適宜混合して使用することが可能である。

【0015】プロム化エポキシ樹脂の代表的な例としては、プロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂、プロム化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂とテトラプロムビスフェノールAの反応物などが挙げられる。非プロム化エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系、ビフェニル系、ノボラック系、多官能フェノール系、ナフタレン系、グリシジルアミン系、グリシジルエステル系、脂環式、アルコール系などが挙げられる。

【0016】平均エポキシ当量が500以上のエポキシ樹脂を用いた場合、繊維質基材への含浸性不良となることから、プリプレグの外観が著しく低下する。また、全エポキシ樹脂中の平均プロム含有率が、25重量%以下になると樹脂組成物全体での難燃性の保持が困難となる。

【0017】エポキシ樹脂の中には分子中に2級の水酸基を有するものがある。水酸基のような大きく分極した官能基が多いと樹脂組成物の誘電率および誘電正接が所望の値より大きくなるため、全エポキシ樹脂中の平均水酸基濃度が 1×10^{-3} mol/g以下である必要がある。

【0018】本発明のエポキシ樹脂硬化剤(II)は、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂であって、スチレンと無水マレイン酸のモル比が9:1~5:5、酸価100~600mg KOH/g、数平均分子量1,000~3,000であり、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体を主な硬化剤とし、エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が0.3~1.5の範囲である。

【0019】その具体的な代表例としては、エルフ・アトケム社製の SMA1000A(融点 160°C、ガラス転移温度 54°C、酸価480 mg KOH/g)、SMA2000A(融点 150°C、ガラス転移温度 124°C、酸価335 mg KOH/g) 及び SMA3000A(融点 123°C、ガラス転移温度 125°C、酸価285 mg KOH/g) 等が挙げられる。

【0020】エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が、0.3未満では、誘電特性に向上は少なく、発明効果が消失する。モル比が1.5を超えると、樹脂組成物中に

未反応基が残存することから、繊維質基材への含浸性不良ならびに耐湿性の低下といった問題を呈する。また、数平均分子量が 1,000 未満では硬化樹脂の架橋密度が低下するため耐熱性の向上効果が得られず、3,000 を越えるとワニスの粘度が上昇して基材への含浸性が低下する。

【0021】また、必要に応じ、周知のエポキシ樹脂の硬化剤（酸無水物、フェノール化合物、アミン化合物など）を、所期の特性を損なわない範囲において、上記共重合物とあわせて使用することも可能である。

【0022】本発明では、該樹脂組成物の硬化速度を、適宜調節するために硬化促進剤を添加することを妨げない。これらは、エポキシ樹脂の硬化促進剤として一般に用いられているものであれば特に限定されない。代表的な例としては、イミダゾール類及びその誘導体ならびに第3アミン類などが挙げられる。

【0023】本発明のスチレン系化合物(III)は、スチレンまたは置換スチレンの低重合体および／またはスチレン付加型フェノール類である。スチレンまたは置換スチレンの低重合体としては、上記した式(1)に示される構造のものである。その具体的な代表例としては重量平均分子量約300～1,000のスチレンのオリゴマー、 α メチルスチレンのオリゴマー、臭素化スチレンのオリゴマーおよびこれらの共重合オリゴマーなどが挙げられる。

【0024】重合度nが2以下では、該スチレン系化合物の沸点が低く、塗工乾燥中に揮散して硬化物中への配合量のコントロールが困難になる。また、10を越えると分子量が大きくなりワニスの粘度が高くなるため、塗工性が悪くなる。本発明においては、該スチレン系化合物中にこれら請求範囲外の重合度のスチレン化合物が、本発明の効果を損なわない範囲において少量含有される事を妨げない。

【0025】ハロゲン置換されたものはスチレン系化合物の配合量を増した際にも、難燃性の保持が容易なため好ましい。スチレン付加型フェノール類としては、上記した式(2)に示されるものである。フェノール性水酸基がエポキシ基と反応するため、塗工乾燥時の揮散防止や硬化物の相溶性向上の点から好ましい。これらスチレン系化合物は1種あるいは2種以上を混合して用いることが可能である。配合量が5重量部以下では誘電率、誘電正接の減少が不十分であり、30重量部以上では接着性、耐燃焼性、耐熱性が低下して好ましくない。

【0026】本発明においては、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物への無機及び有機物充填剤の添加も可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されない。その代表的な例としては、天然シリカ、溶融シリカ、チタンホワイト、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、マイカ、マグネシア、ガラス短繊維、中空ガラス粉末及びガラス微粉末といった無機物、シリコーンパウダー、テト

ラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリフェニレンエーテルなどの有機物粉末が挙げられる。

【0027】本発明の溶剤(IV)は、沸点100°C以上、好ましくは120°C以上で、該樹脂(I)、該硬化剤(II)及び該スチレン系化合物(III)を容易に溶解する有機化合物(良溶媒)である。代表的な例としては、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、それぞれ単独もしくは、2種以上混合して使用することが可能である。また、沸点が100°C未満の他の種類の溶剤を必要に応じ、得られるプリプレグの外観を損なわない範囲内で併用してもよい。

【0028】本発明においては、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物に対して、染料及び顔料などを添加することも可能である。また、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物へのUV吸収剤、蛍光増白剤、光重合開始剤及び酸化防止剤などの添加も可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されない。その代表的な例としては、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤が挙げられる。

【0029】上記の該樹脂(I)、該硬化剤(II)、該スチレン系化合物(III)及び該溶剤(IV)を必須成分とする樹脂組成物を基材に含浸・乾燥し、適宜B-stage化して本発明のプリプレグを製造する。本発明のこの基材は、公知の各種電気積層板に用いられているものが使用できる。その材質の代表的な例としては、E、D、S及びQガラスなどの無機物繊維、ポリイミド、ポリアリレート及びテトラフルオロエチレンなどの有機物繊維、及びそれらの混合物などが挙げられる。これらを用いた基材は、その形状により織布、不織布、ロービング、ショップドストランドマット及びサーフェシングマットなどが挙げられるが、上述の種類及び形状は、目的とする成形物の用途及び性能により適宜選択されるものであり、必要により単独もしくは、2種類以上の種類及び形状からの混合使用が可能である。厚みに特に制限はないが、通常0.03~0.5mmを用いることができ、シラン系カップリング剤に代表される処理剤により表面処理したものならびに機械的に開鐵処理を施したものには、含浸性向上などの面からより好適である。

【0030】該基材に対する樹脂の含浸量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂含有率が20~90重量%の範囲であり、基剤に含浸及び塗工させた後、100~200°Cの乾燥機中で、0.5~30分乾燥し、半硬化(B-stage化)させる方法などにより得られる。本発明の積層板は、上記した本発明のプリプレグを用いて積層成形してなるものである。具体的には、本発明のプリプレグを適宜、複数枚重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅、アルミニウムなどの金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造する。

【0031】金属箔は、電気積層板用途で用いられるものであれば、特に限定はない。また、積層成形は、電気用の積層板、多層板の通常の積層方法が適用でき、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形などを使用し、温度100~200°C、圧力2~100kg/cm²、0.03~3時間の範囲である。また、通常のあるいは本発明による積層板からなる内層用プリント配線板と組み合わせて積層加熱成形することにより、低誘電率及び低誘電正接の絶縁層を有する多層プリント配線板を製造することができる。

【0032】

【実施例】

実施例1

スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂(SMA1000A)30重量部をジメチルホルムアミド(沸点153°C)に少量ずつ投入、全量が溶剤に均一溶解するまでスピードミキサーにて混合攪拌した。次いで、アルキルフェノールノボラックエポキシ樹脂とテトラブロモビスフェノールAの反応物であるエポキシ樹脂(LDX4127、エポキシ当量395、臭素含有率27重量%、水酸基濃度約 3.5×10^{-4} mol/g、住友化学工業(株)製)の70重量部と、スチレンオリゴマ(ピコラスティックA75、重量平均分子量917、米国ハーキレス社製)の5重量部を添加して混合攪拌を続け、均一に混合した時点でスピードミキサーから取り出し、ワニスを得た。

【0033】このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、ガラスクロス(Eガラス、厚さ0.1mm)に含浸塗工し、150°Cで5分~10分間乾燥して樹脂含有率45重量%のタックフリーのプリプレグを得た。次に該プリプレグを7枚重ねて上下に18μmの電解銅箔を重ねて、圧力50kg/cm²、温度130°Cで30分加熱し、更に180°Cで1時間プレスを行い積層板を得た。製造した両面銅張積層板の物性を測定した結果を表1に示した。

【0034】実施例2

溶剤としてキシレンを用い、共重合樹脂(SMA3000A)43重量部、テトラブロモビスフェノールAジグリシルエーテル(エピクロン152、エポキシ当量360、臭素含有率45重量%、大日本インキ化学(株)製)47重量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(ESCN220F、エポキシ当量212、住友化学工業(株)製)7重量部、(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量341、臭素含有率39重量%、平均水酸基濃度約 1.3×10^{-4} mol/g)、フェノールノボラック樹脂(フェノライトTD2093、水酸基当量104、大日本インキ化学(株)製)3重量部、スチレン化フェノール(S-4、重量平均分子量308、本州化学工業(株)製)10重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.02重量部添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層

板を得、物性を測定した結果を表1に示した。

【0035】実施例3

溶剤としてジメチルホルムアミドを用い、共重合樹脂(SMA2000A)36重量部、プロム化フェノールノボラックエポキシ樹脂(BREN-S、エポキシ当量285、臭素含有率35重量%、水酸基濃度 0.1×10^{-4} mol/g以下、日本化薬(株)製)64重量部、スチレンオリゴマ(ピコラスティックA5、重量平均分子量317、米国ハーキレス社製)20重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.05重量部を添加し、実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定した結果を表1に示した。

【0036】実施例4

溶剤としてキシレン(沸点138~145°C)を用い、共重合樹脂(SMA3000A)41重量部、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152)51重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、エポキシ当量189、油化シェルエポキシ(株)製)8重量部(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量337、臭素含有率39重量%、平均水酸基濃度約 1.6×10^{-4} mol/g)、スチレン化フェノール(S-4)20重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.03重量部添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定した結果を表1に示した。

【0037】実施例5

溶剤としてジメチルホルムアミドを用い、共重合樹脂(SMA2000A)40重量部、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152)35重量部、プロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5048、エポキシ当量675、臭素含有率25重量%、油化シェルエポキシ(株)製)25重量部(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量491、臭素含有率37重量%、平均水酸基濃度約 8.2×10^{-4} mol/g)、スチレンオリゴマ(ピコラスティックA5)30重量部、ジメチルベンジルアミン0.0*

*5 重量部を添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定した結果を表1に示した。

【0038】比較例1

溶剤としてジメチルホルムアミドを用い、共重合樹脂(SMA2000A)37重量部、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152)25重量部、プロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5049、エポキシ当量745、臭素含有率26重量%、水酸基濃度約 18×10^{-4} mol/g、油化シェルエポキシ(株)製)38重量部(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量592、臭素含有率34重量%、平均水酸基濃度約 1.15×10^{-3} mol/g)、スチレンオリゴマ(ピコラスティックA5)30重量部、ジメチルベンジルアミン0.05重量部を添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例5と同様にして積層板を得、物性を測定した結果を表1に示した。

【0039】比較例2

スチレンオリゴマ(ピコラスティックA5)を用いない以外は実施例5と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例5と同様にして銅張り積層板を得、物性を測定した結果を表1に示した。

比較例3

スチレン化フェノール(S-4)の配合量を40重量部にした以外は、実施例4と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる以外は実施例4と同様にして銅張り積層板を製造し、物性を測定した結果を表1に示した。

【0040】比較例4

溶剤として、キシレンの代わりにアセトン(沸点57°C)を用いた以外は、実施例2と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる以外は実施例2と同様にして銅張り積層板を製造し、物性を測定した結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

測定項目	誘電率 (1MHz)	誘電正接 (1MHz)	ガラス転移 温度(°C)	耐燃性 (UL-94)	プリフレグ
実施例1	4.0	0.003	210	V0	○
〃2	4.0	0.004	190	V0	○
〃3	3.9	0.003	180	V0	○
〃4	3.8	0.003	180	V0	○
〃5	4.1	0.005	175	V0	○
比較例1	4.6	0.009	170	V1	△
〃2	4.5	0.010	220	V0	○
〃3	3.8	0.003	155	HB	○
〃4	4.0	0.004	190	V0	×

注) 1: 誘電率、誘電正接は、常態にて測定。

2: ガラス転移温度は、DMA法による。

3: プリフレグ外観は、目視観察し、下記基準により判定した。

○: 表面形状が平滑、かつ残存気泡無し。

11

△：表面に凹凸若干有り。残存気泡若干有り。

×：表面凹凸多い。残存気泡多い。

12

[0042]

【発明の効果】本発明による樹脂組成物は、繊維質基材への含浸及び塗工性が良好であり、該プリフレグを用い* た着色有機着色料は、耐電気性、耐熱性及び耐候性に対し優れた性能を示していることがわかる。

フロントページの続き

(72) 発明者 永井 純一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内